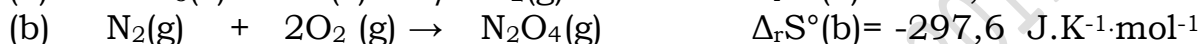


Filière SMPC – S1
Thermochimie - Série 3

Exercice 1

1- Attribuer les entropies molaires standard absolues $S^\circ_1 = 188,72 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $S^\circ_2 = 69,91 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

2- En se basant sur la signification de l'entropie, commenter les valeurs de $\Delta_r S^\circ$ des réactions suivantes :



3- Calculer l'entropie molaire standard absolue de l'eau à 300°C .

Données:

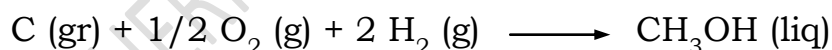
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40,34 \text{ kJ.mol}^{-1};$$

Capacités calorifiques en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = 75,4, \quad c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,5$$

Exercice 2

On considère un système réactionnel constitué de 1,2 moles de carbone graphite, 0,5 mole de dioxygène et 1 mole de dihydrogène. La réaction suivante prend place à 25°C :



Calculer la variation de l'entropie standard de ce système réactionnel à 127°C et sous 1 bar.

Données : à 298K

Enthalpies standard de formation (en kJ.mol^{-1}) :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{liq}) = -238,66; \quad \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = -200,66$$

Entropies standard (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

$$S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{liq}) = 126,81; \quad S^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 5,74; \quad S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,68;$$

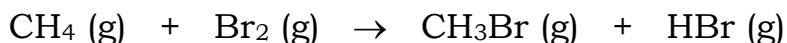
$$S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,14$$

Capacités calorifiques molaires (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$$c_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 43,89; \quad c_p(\text{C}, \text{gr}) = 8,53; \quad c_p(\text{H}_2, \text{g}) = 28,82; \quad c_p(\text{O}_2, \text{g}) = 29,35$$

Exercice 3

Le bromométhane est utilisé comme pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est :



1- Calculer et commenter le signe de :

a- l'enthalpie standard de réaction à 298K,

b- l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.

2- Déduire :

a- l'entropie standard absolue du dibrome à l'état gazeux à 298 K,

b- les entropies standard absolues du dibrome à l'état liquide à 298 K et à 273 K.

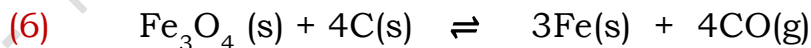
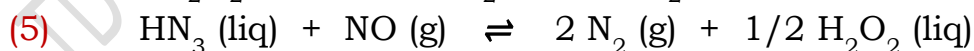
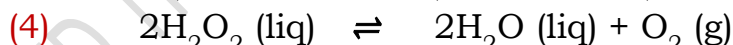
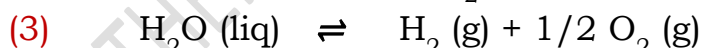
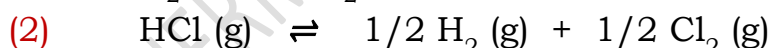
Données: à 298 K

	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{Br}_2 (\text{g})$	$\text{CH}_3\text{Br} (\text{g})$	$\text{HBr} (\text{g})$	$\text{Br}_2 (\text{liq})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-74,8	30,9	-37,5	-36,4	0
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	186,2	-	245,9	198,6	-
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-50,75	3,13	-28,02	-53,44	0

- Capacité calorifique : $c_p(\text{Br}_2, \text{liq}) = 75,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice 4

Ecrire l'expression de la constante d'équilibre dans chacun des cas suivants:



Exercice 5

On porte 0,125 mol de bromure de carbonyle COBr_2 gazeux à 75°C dans un récipient de volume constant de 3 litres, il s'établit l'équilibre suivant:



1- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 75°C.

2- a- Dresser le tableau d'avancement en fonction du taux de dissociation α de COBr_2 .

- b-** Donner l'expression qui relie la pression totale P du système à l'équilibre au taux de dissociation α .
- c-** Exprimer K_p en fonction de α .
- d-** Calculer la valeur de α .
- e-** Calculer la densité du mélange gazeux.

Données :

Constante des gaz parfaits :

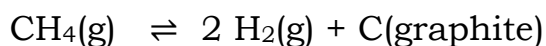
$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Masses molaires en g.mol^{-1} :

Br : 79,9 ; C : 12 ; O : 16 ; Air : 29.

Exercice 6

Le méthane CH_4 se dissocie selon l'équilibre chimique suivant :



- 1-a-** Calculer pour cette réaction les valeurs de $\Delta_r H^\circ_{298}$ et $\Delta_r G^\circ_{298}$.
- b-** Quelles significations peut-on donner aux signes de ces deux grandeurs ?
- 2-** Calculer à $T_1 = 298 \text{ K}$ la valeur de la constante d'équilibre K_{p1} . Conclure.
- 3-** Déterminer la température T_2 pour laquelle $K_{p2} = 10$. On admet que l'enthalpie standard de la réaction est constante dans le domaine de température considéré.
- 4-** On porte 10^{-2} mol de méthane à la température T_2 . L'équilibre s'établit sous une pression de 1 bar. Calculer :
 - a-** la valeur du taux de dissociation α du méthane à l'équilibre.
 - b-** les quantités de matière en nombre de moles des constituants gazeux.
- 5-** On part initialement d'un mélange d'une mole de $\text{CH}_4(\text{g})$, une mole de $\text{H}_2(\text{g})$ et 2,4 g de $\text{C}(\text{gr})$ à T_2 et $P = 1 \text{ bar}$. Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?
- 6-** Pour augmenter la production de $\text{H}_2(\text{g})$, a-t-on intérêt à diminuer:
 - a-** la température à pression constante ? Justifier.
 - b-** la pression à température constante ? Justifier.
 - c-** La quantité de carbone graphite ? justifier.

Données

Les gaz sont supposés parfaits

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,8$$

Entropies standard absolues à 298 K (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :

$$S^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = 186,2 ; S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,3 ; S^\circ(\text{C, gr}) = 5,7$$

Exercice 7

Dans un réacteur de 2 litres, préalablement vide, on introduit une quantité d'iodure d'ammonium NH_4I solide. Il s'établit l'équilibre suivant :



- 1- Calculer et commenter la valeur de la variance du système à l'équilibre.
- 2- Exprimer K_p en fonction de la pression totale P_T à l'équilibre.
- 3- Calculer à l'équilibre et à la température $T_1 = 603 \text{ K}$:
 - a- la valeur de la constante d'équilibre K_{p1} ,
 - b- la valeur de P_T ,
 - c- l'avancement de la réaction,
 - d- la densité du mélange gazeux.
- 4- A la température $T_2 = 800 \text{ K}$, la pression totale à l'équilibre est de 3,12 bar,
 - a- calculer la valeur de la constante d'équilibre K_{p2} ,
 - b- en déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ supposée constante dans l'intervalle de température considéré,
 - c- Que se passerait-il si l'on impose au système une pression totale supérieure à 3,12 bar ?
- 5- Dans le cas où on introduit dans le réacteur initialement vide, 10^{-2} mol de HI gaz et 10^{-2} mol de NH_3 gaz, aura-t-on la formation de NH_4I solide à 800 K ?

Données :

Enthalpie libre standard de la réaction à 603 K: $\Delta_r G^\circ_{603} = - 2,67 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Masses molaires (g. mol^{-1}) : H : 1 ; N : 14 ; I : 127 ; air : 29

Exercice à faire chez soi

On réalise, à 903 K, l'équilibre chimique ci-dessous à volume constant, en introduisant une quantité de SO_3 à l'instant initial :



- 1- Calculer le coefficient de dissociation α de SO_3 à l'équilibre sachant que la pression totale et la pression partielle de SO_2 sont respectivement égales à 18 et 4 atm.
 - 2- Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction de α et P_T .
 - 3- Calculer la constante d'équilibre K_p et en déduire la valeur d'enthalpie libre standard de réaction à 903 K.
 - 4- Déterminer, à la même température, la valeur de la constante d'équilibre K_C relative aux concentrations molaires.
- Les gaz sont supposés parfaits.